Bibliographic Information

Mixtures of optical brighteners for synthetic polymers. Martini, Thomas; Rothe, Petra; Zirkenbach, Gerhard. (Hoechst A.-G., Germany). Eur. Pat. Appl. (1997), 8 pp. CODEN: EPXXDW EP 791680 A2 19970827 Designated States R: BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI. Patent written in German. Application: EP 97-102373 19970214. Priority: DE 96-19607046 19960224. CAN 127:221467 AN 1997:586757 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R)

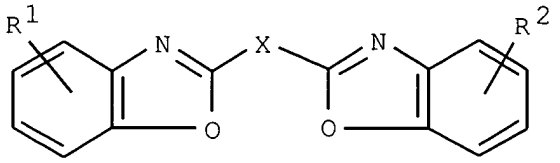
Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
EP 791680	A2	19970827	EP 1997-102373	19970214
EP 791680	A3	19980909		
	R: BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI			
DE 19607046	A1	19970828	DE 1996-19607046	19960224
BR 9701047	A	19981215	BR 1997-1047	19970221
TW 422864	B	20010221	TW 1997-86102129	19970221
CN 1161350	A	19971008	CN 1997-102570	19970224
JP 10001563	A2	19980106	JP 1997-39436	19970224
CN 1263126	A	20000816	CN 2000-102603	20000224

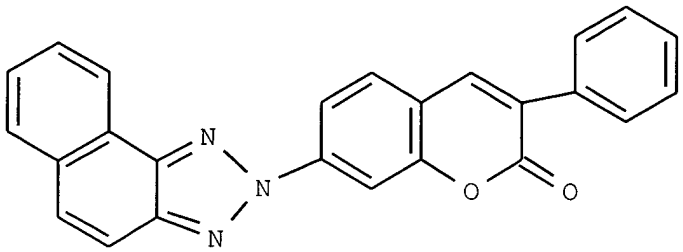
Priority Application		
DE 1996-19607046	A	19960224

Abstract

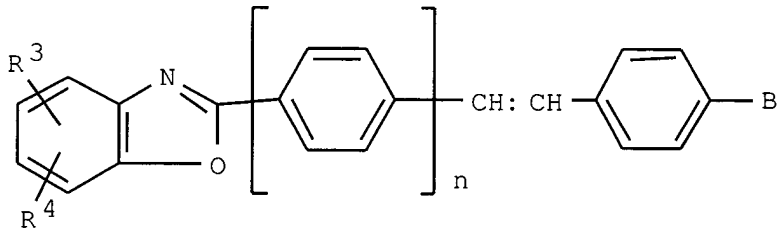
Synergistic mixts. of optical brighteners for synthetic resins, esp. PVC and for ethylene and vinyl acetate homo- and copolymers, contain the compds. I (R1, R2 = H, C1-10 alkyl, carbo-C1-4-alkoxy; X = 1,4-naphthylene, 2,5-thiophenylene, 2,5-furylene) and/or II, and also ≥1 compd. III (5-R3 = H, halo, C1-4 alkyl, Ph; R4 = H; R3R4 = 5,6-Me2, 5,7-Me2; B = cyano, carbo-C1-4-alkoxy, Ph, oxazolyl, etc.; n = 0, 1). For example, a film obtained from a blend of 50 g ethylene-vinyl acetate copolymer (50% vinyl acetate) with dioctyl phthalate 0.36, TiO2 0.25, and stearic acid 0.5 g and contg. 25 mg brightener I (R1 = R2 = H, X = 1,4-naphthylene) (IV) and 5 mg brightener V had 215 Ganz units, vs. 210 and 176 units for the similar film contg. 25 mg IV or 25 mg V.



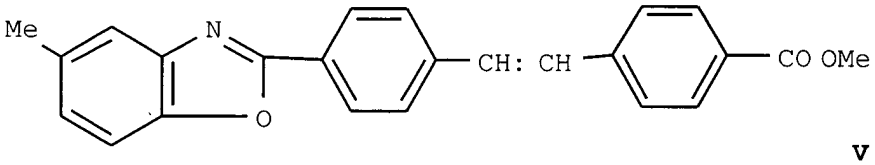
I



II



III



V

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 791 680 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(21) Anmeldenummer: **97102373.4**

(22) Anmeldetag: **14.02.1997**

(51) Int. Cl.[6]: **D06L 3/12**, C07D 413/02, C07D 405/02, C07D 263/57, C08K 5/00, C08L 57/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

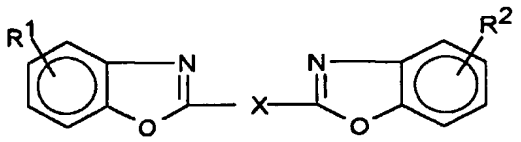
(30) Priorität: **24.02.1996 DE 19607046**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
65929 Frankfurt am Main (DE)

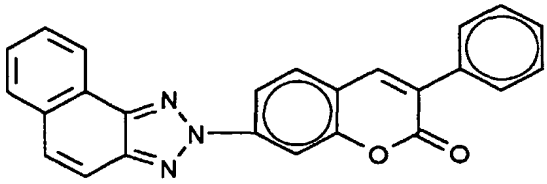
(72) Erfinder:
- **Martini, Thomas, Dr.**
 65779 Kelkheim (DE)
- **Rothe, Petra, Dr.**
 64625 Bensheim-Auerbach (DE)
- **Zirkenbach, Gerhard**
 65385 Rüdesheim (DE)

(54) Mischungen von optischen Aufhellern für Kunststoffe

(57) Mischungen von optischen Aufhellern enthaltend einen oder mehrere Aufheller der Formel 1 und 1a

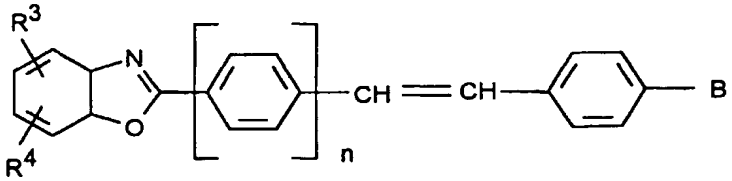


(1)



(1a)

sowie einen oder mehrere Aufheller der Formel 2



(2)

EP 0 791 680 A2

wobei die Substituenten in den Formeln 1 und 2 di in der Beschreibung aufgeführte Definition haben. Diese Aufhellermischungen zeigen synergistische Weißgrade in Kunststoffen.

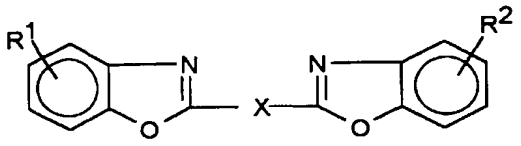
Beschreibung

Synergistische Effekte beim Einsatz von Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyester-Textilmaterialien sind bekannt und werden in der Textilindustri vielfach benutzt um Effektsteigerungen und Kosteneinsparungen zu erzielen. Hier ist offensichtlich der Synergieeffekt durch die Art der textilen Applikation, d.h. durch die Anwendung der Aufhellermischung in dispergierter Form nach dem Ausziehverfahren oder Klotz-Thermosol-Verfahren bedingt. Eine Zusammenfassung der Literatur und Interpretation des Synergismus wird in Melliand Textilberichte (65) 1984, 327-329 wiedergegeben.

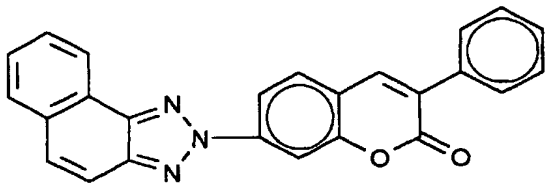
Auf dem Gebiet der Aufhellung von Kunststoffen konnte ein Synergismus bisher nicht nachgewiesen werden. Weißeffektsteigerung durch eine Kombination ausgewählter optischer Aufheller, wobei die Mischungen annähernd gleiche oder höhere Weißgrade zeigen als die bessere oder beste Einzelkomponente in jeweils gleichen Mengen, sind bei Kunststoffen unbekannt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich mit speziellen Aufhellertypen wie im folgenden definiert auch bei Kunststoffen synergistische Effekte erreichen lassen. Hierbei handelt es sich um Mischungen von Aufhellern mit einer mehr rötlichen Nuance und Aufhellern mit einer mehr blauen Nuance.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen Aufhellern enthaltend einen oder mehrere Aufheller der Formeln 1 und 1a

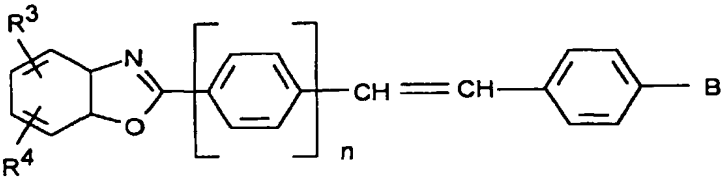


(1)



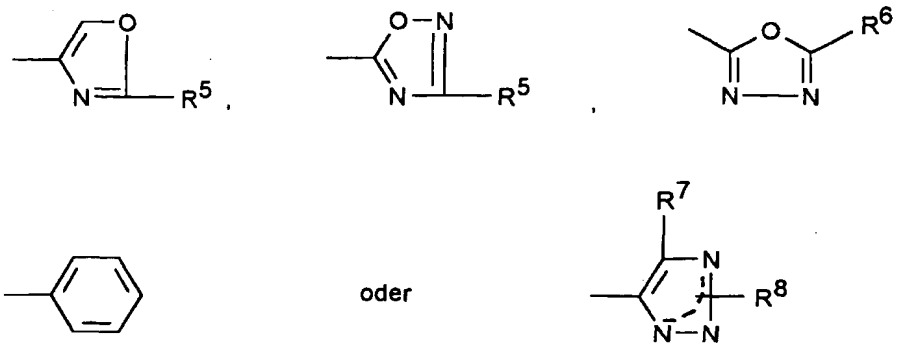
(1a)

worin R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl oder Carbo-C_1-C_4-alkoxy und x 1,4-Naphthylen, 2,5-Thiophen oder 2,5-Furan bedeuten sowie einen oder mehrere Aufheller der Formel 2



(2)

worin R^3 in 5-Stellung Wasserstoff oder Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl und R^4 Wasserstoff bedeuten oder R^3 und R^4 in 5- und 6-Stellung oder in 5- und 7-Stellung jeweils eine Methylgruppe bedeuten, n 0 oder 1 ist und B Cyan, Carbo-C_1-C_4-alkoxy oder eine Gruppe der Formeln



bedeuten, worin R^5 C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_8-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Hydroxy-C_1-C_4-alkyl oder eine Gruppe der Formel $-(CH_2CH_2O)_n$-R', n 2 oder 3, R' Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl, R^6 Phenyl, Halogenphenyl, C_1-C_4-Alkylphenyl oder C_1-C_4-Alkoxyphenyl, R^7 Cyano oder Carbo-C_1-C_4-alkoxy und R^8 C_1-C_4-Alkyl bedeutet.

Soweit die zuvor definierten Aufheller Alkylgruppen oder substituierte Alkylgruppen enthalten, sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Als Halogen ist Chlor bevorzugt.

Das Mischungsverhältnis der Aufheller (1) und/oder (1a) zu dem Aufheller (2) kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, beispielsweise von 1 bis 99 Gew.-% des einen Aufhellertyps und der entsprechenden Menge des anderen Aufhellertyps. Bevorzugt sind Mischungen von jeweils 20 - 80 Gew.-% des einen und 80 - 20 Gew.-% des anderen Aufhellertyps.

Mit den erfindungsgemäßen Aufhellermischungen ergeben sich synergistische Weißgradeffekte bei allen bekannte Kunststoffen, wie sie durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation hergestellt werden. Beispiele hierfür sind Polyolefine, Polyacetate, Polyamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid. In Frage kommen auch Copolymerisate mit unterschiedlichen Arten und Anteilen von Monomeren.

Ganz besonders ausgeprägt ist der Synergismus einer überadditiven Weißgradsteigerung bei Polyvinylchlorid und Homo- und Copolymerisaten aus Ethylen und Vinylacetat, wobei die beiden Monomeren in jeder gewünschten Menge copolymerisiert sein können. Auch die Einpolymerisation mehrerer Monomere ist hier möglich, ebenso wie Abmischungen mit anderen Kunststoffen.

Die mit der erfindungsgemäßen Mischung aufzuhellenden Polymere können je nach Molekulargewicht von flüssiger oder fester Beschaffenheit sein. Selbstverständlich können bei der Herstellung und Formulierung dieser Kunststoffe die hierfür üblichen Zusatzadditive, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Stearinsäure, Pigmente, Weichmacher, Gleitmittel, Hitze- und Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, gasabspaltende Substanzen (Schäumer) hinzugegeben werden.

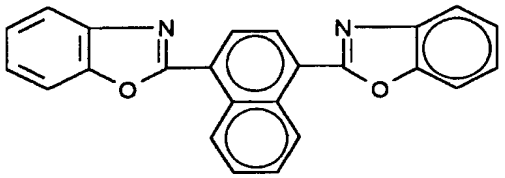
Diese Additive verleihen dem Kunststoff seine gewünschte Beschaffenheit und führen zum Endprodukt. Endprodukte dieser Art findet man als Schuhsohlen, in der Elektroindustrie (Kabelummantelungen), bei der Raum- und Möbelausstattung, bei Kleidung, in der Kosmetikindustrie, der Fotoindustrie sowie als Folien, Profile, Dichtungen und in vielen anderen Anwendungsgebieten des täglichen Bedarfs.

Neben der synergistischen Weißgradsteigerung besteht ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Aufhellermischungen darin, daß sie im Vergleich zu den Einzelsubstanzen ein deutlich gesteigertes Aufbauvermögen aufweisen. Dies bedeutet, daß mit einer Mischung wesentlich mehr Aufheller in dem Kunststoff aufgelöst und damit höhere Weißeffekte erzielt werden können als beim Einsatz der Einzelkomponenten.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Aufhellermischung kann bereits vor der Polymerisation erfolgen, indem man das Aufhellergemisch in Monomeren, z.B. Vinylacetat auflöst. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Aufhellermischung auf das fertige Polymer aufgebracht wird, z.B. durch Auftrommeln, gegebenenfalls mit weiteren Additiven, wie z.B. Weichmacher, Titandioxid, Stabilisatoren, Schäumer und die so erhaltene Mischung einem Thermoprozeß entsprechend der Verarbeitungstemperatur des betreffenden Kunststoffes unterwirft. Dabei wird die erfindungsgemäße Aufhellermischung im Kunststoff gelöst oder verteilt. Die Menge der einzusetzenden Aufhellermischung für weiße Artikel variiert von 1 ppm bis 5000 ppm. Höhere Mengen können durchaus eingesetzt werden, wenn man sogenannte Vorkonzentrate (masterbatches) herstellen will, welche später dann mit weiterem Kunststoffmaterial verdünnt werden können. Hier kann der Aufhelleranteil, bezogen auf den aufzuhellenden Kunststoff, 1 bis 30 Gew.-% und mehr betragen. Selbstverständlich kann die Aufhellermischung mit anderen Additiven vorgemischt und dann dem Kunststoff zugegeben werden. Geringe Mengen (z.B. 1 - 5 ppm) an der erfindungsgemäßen Aufhellermischung ergeben unter Tageslicht weniger ausgeprägte Weißeffekte, die jedoch ausreichen, den natürlichen Gelbton des Kunststoffes zu kompensieren, oder aber unter UV-Licht als Indikator verwenden werden können.

Beispiel 1

50 g eines Copolymerisat-Granulats aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Anteil von Vinylacetat von 50 % wurden mit einer Mischung, bestehend aus 0,36 g Dioctylphthalat, 0,25 g TiO_2 (Anatas), 0,5 g Stearinsäure sowie 25 mg eines Aufhellers der Formel 1

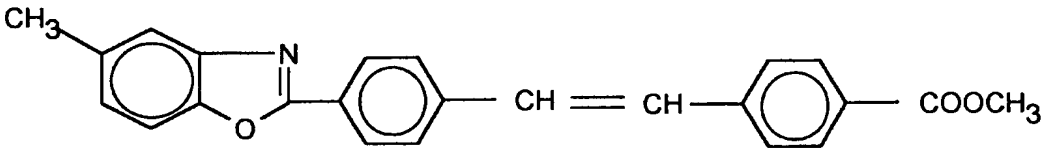


(1)

homogen miteinander vermischt und anschließend zwischen zwei geheizten Walzen (Walzenstuhl), wobei eine Walze auf 90°C und die zweite Walze auf 100°C gebracht wurden, während 10 min. behandelt. Die abzuziehende EVA-Folie ist sehr gut optisch aufgehellt mit einem Weißgrad von 210 Einheiten nach der Formel von Ganz.

Beispiel 2

Es wurde wie bei Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit 25 mg einer Verbindung der Formel 2 als Aufheller



(2)

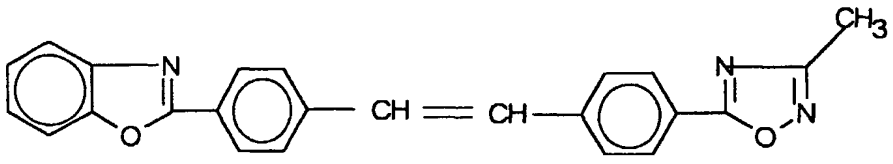
Die erzielten Weißeffekte betragen 176 Weißgradeinheiten nach der Formel von Ganz.

Beispiel 3

Es wurde wie bei Beispiel 1 gearbeitet.
Als optischer Aufheller wurde eine Mischung, bestehend aus 20 mg des Aufhellers 1 aus Beispiel 1 und 5 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 genommen. Es wurden hervorragende Weißeffekte von 215 Weißgradeinheiten nach Ganz erhalten.

Beispiel 4

Es wurde wie bei Beispiel 3 gearbeitet.
Als optischer Aufheller wurden 20 mg des Aufhellers 1 aus Beispiel 1 und 5 mg des Aufhellers der Formel 3 genommen



(3)

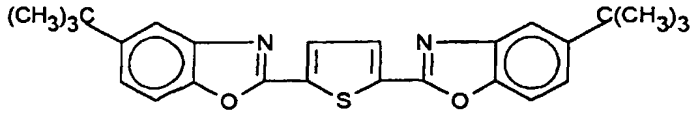
Es wurden ausgezeichnete Weißeffekte von 212 Weißgradeinheiten nach Ganz erzielt.

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet.
Als optischer Aufheller wurden 25 mg des Aufhellers 3 aus Beispiel 4 genommen. Die Aufhelleffekte lagen deutlich niedriger als bei Beispiel 4 und haben einen grünlichen Schimmer.

Beispiel 6

Es wurde wie bei Beispiel 1 gearbeitet.
Als optischer Aufheller wurde eine Mischung, bestehend aus 20 mg der Verbindung der Formel 4



(4)

und 5 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 gewonnen.
Die erzielten Aufhellereffekte sind sichtbar besser als die Effekte, welche erhalten werden, wenn nur 25 mg des Aufhellers 4 oder nur 25 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 verwendet werden.

Beispiel 7

Auf 50 g Polyethylenpellets (LDPE) wurden durch Auftrommeln einer Mischung aus 0,25 g TiO_2 (Rutil) und 3 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 sowie 12 mg des Aufhellers 1 aus Beispiel 1 gleichmäßig verteilt und anschließend bei 220°C in einer Spritzgußmaschine verarbeitet. Die erhaltenen Formmassen zeichnen sich durch hohe Weißeffekte aus. Nach der Formel von Ganz wurden 136 WG-Einheiten gemessen.

Beispiel 8

Es wurde wie bei Beispiel 7 gearbeitet.
Als Aufheller wurden jedoch 15 mg des Aufhellers aus Beispiel 1 genommen. Die erzielten Weißeffekte betrugen nach Ganz 134 WG-Einheiten.

Beispiel 9

Es wurde wie bei Beispiel 7 gearbeitet.
Als Aufheller wurden jedoch 15 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 genommen. Die erzielten Weißeffekte betrugen nach Ganz 112 WG-Einheiten.

Beispiel 10

Es wurde wie bei Beispiel 3 gearbeitet.
Als optischer Aufheller wurde eine Mischung aus 20 mg des Aufhellers 1a und 5 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 genommen. Die erzielten Aufhelleffekte sind sichtbar besser als beim Einsatz von 25 mg der Verbindung 1a. Auch bei Verwendung von 25 mg des Aufhellers 2 aus Beispiel 2 wurden schlechtere Weißeffekte erzielt als bei der Mischung.

Beispiel 11

Eine Mischung bestehend aus

72,37 Gew.-Teile PVC-Pulver
25,00 Gew.-Teile eines Weichmachers (Dioctylphthalat)
2,00 Gew.-Teile TiO_2 (Rutil)

0,10 Gew.-Teile PE-Wachs
und 1,50 Gew.-Teile eines Stabilisators

wurden jeweils mit 300 ppm eines Aufhellers

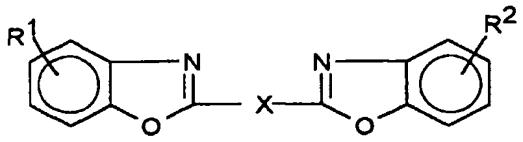
a) der Formel 1 aus Beispiel 1,
b) einer Mischung aus 250 ppm des Aufhellers 1 aus Beispiel 1 und 50 ppm des Aufhellers 2 aus Beispiel 2
c) 300 ppm des Aufhellers aus Beispiel 2

auf dem Walzenstuhl bei 135°C über eine Dauer von 10 min behandelt. Das entsprechend abgezogene Walzfell zeigte jeweils folgende Weißeffekte nach der Formel von Ganz:

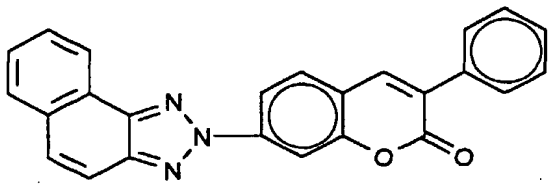
a) 135 WGE
b) 137 WGE
c) 125 WGE.

Patentansprüche

1. Mischungen von optischen Aufhellern enthaltend einen oder mehrere Aufheller der Formel 1 und 1a

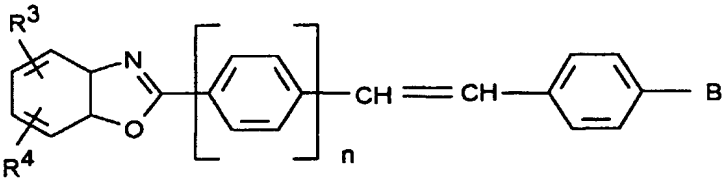


(1)



(1a)

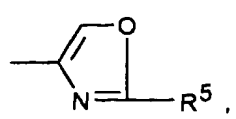
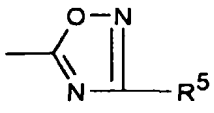
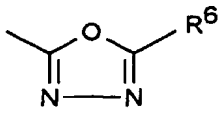
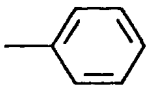
worin R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1-C_{10}-Alkyl oder Carbo-C_1-C_4-alkoxy und X 1,4-Naphthylen, 2,5-Thiophen oder 2,5-Furan bedeuten, sowie einen oder mehrere Aufheller der Formel 2



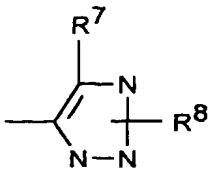
(2)

worin R^3 in 5-Stellung Wasserstoff oder Halogen, C_1-C_4-Alkyl od r Phenyl und R^4 Wasserstoff bedeuten oder R^3 und R^4 in 5- und 6-Stellung oder in 5- und 7-Stellung jeweils eine Methylgruppe bedeuten, n 0 oder 1 ist und B

Cyan, Carbo-C_1-C_4-alkoxy oder eine Gruppe der Formeln

oder



bedeuten, worin R^5 C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_8-Cycloalkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Hydroxy-C_1-C_4-alkyl oder eine Gruppe der Formel $-(CH_2CH_2O)_n-R'$, n 2 oder 3, R' Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl, R^6 Phenyl, Halophenyl, C_1-C_4-Alkylphenyl oder C_1-C_4-Alkoxyphenyl, R^7 C_1-C_4-Alkyl und R^8 Cyano oder Carbo-C_1-C_4-alkoxy bedeutet.

2. Verwendung der Mischungen von optischen Aufhellern nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Kunststoffen.

3. Verwendung der Mischungen von optischen Aufhellern nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid und Homo- und Copolymerisaten aus Ethylen und Vinylacetat.

4. Verwendung der Mischungen von optischen Aufhellern nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Kunststoffen in einer Menge von 1 bis 5000 ppm.

5. Verwendung der Mischungen von optischen Aufhellern nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen der optischen Aufheller in Form eines Masterbatches mit einem Gehalt der optischen Aufheller insgesamt von 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden.

(19) Europäisches Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 791 680 A3

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(21) Anmeldenummer: **97102373.4**

(22) Anmeldetag: **14.02.1997**

(51) Int. Cl.[6]: **D06L 3/12**, C07D 413/02, C07D 405/02, C07D 263/57, C08K 5/00, C08L 57/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

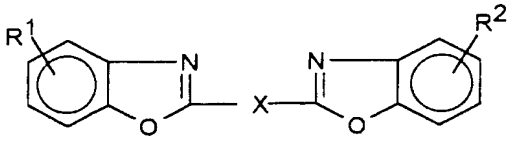
(30) Priorität: **24.02.1996 DE 19607046**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

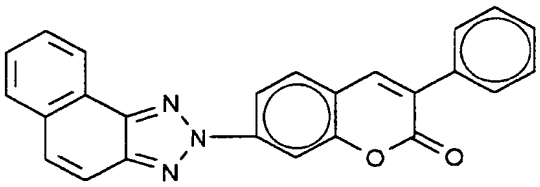
(72) Erfinder:
- **Martini, Thomas, Dr.**
 65779 Kelkheim (DE)
- **Rothe, Petra, Dr.**
 64625 Bensheim-Auerbach (DE)
- **Zirkenbach, Gerhard**
 65385 Rüdesheim (DE)

(54) Mischungen von optischen Aufhellern für Kunststoffe

(57) Mischungen von optischen Aufhellern enthaltend einen oder mehrere Aufheller der Formel 1 und 1a



(1)



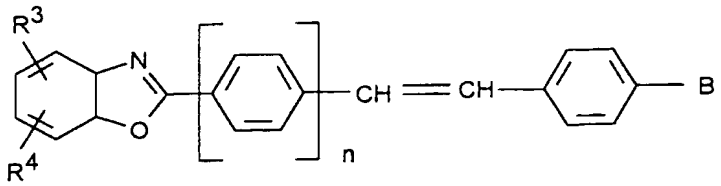
(1a)

sowie einen oder mehrere Aufheller der Formel 2

EP 0 791 680 A3

Printed by Xerox (UK) Business Services
2.16.3/3.4

(Forts. nächste Seite)



(2)

wobei die Substituenten in den Formeln 1 und 2 die in der Beschreibung aufgeführte Definition haben. Diese Aufhellermischungen zeigen synergistische Weißgrade in Kunststoffen.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 2373

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 26 29 703 A (HOECHST) 12.Januar 1978 * Seite 4, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 2; Beispiel 4 *	1,2,4,5	D06L3/12 C07D413/02 C07D405/02
Y	* Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 15 *	3	C07D263/57 C08K5/00
Y	EP 0 136 259 A (CIBA-GEIGY AG.) 3.April 1985 * Seite 15, Zeile 15 - Seite 17, Zeile 5 *	3	C08L57/06

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

D06L
C08K
C07D

~~Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt~~

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
MÜNCHEN	8.Juli 1998	Devriese, K

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)